



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 B32B 25/04, C08J 5/12</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/21710</p> <p>(43) 国際公開日 1999年5月6日(06.05.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04773</p> <p>(22) 国際出願日 1998年10月22日(22.10.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/293893 1997年10月27日(27.10.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES LTD.)(JP/JP) 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 田中宏幸(TANAKA, Hiroyuki)(JP/JP) 山下正憲(YAMASHITA, Masanori)(JP/JP) 白井善裕(SHIRAI, Yoshihiro)(JP/JP) 植田 豊(UETA, Yutaka)(JP/JP) 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP) 河内正治(KAWACHI, Shoji)(JP/JP) 〒566-0044 大阪府摂津市西一津屋1番33号 共栄化成工業株式会社内 Osaka, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 青山 稔, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: PERFLUORORUBBER LAMINATE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 パーフルオロゴムの積層体およびその製法</p> <p>(57) Abstract A perfluororubber laminate comprising a perfluororubber layer and another rubber layer, both the layers being bonded to each other through vulcanization via an adhesive layer containing a polyfunctional compound, and having the shape of, for example, O-ring, angular ring, rubber roll, diaphragm, rubber hose, rubber tube or vial plug; and a process for producing a perfluororubber laminate, which comprises applying a polyfunctional compound onto at least one surface of either a perfluororubber layer or another rubber layer, superposing both the layers in such a manner that the coated surface of one layer faces the other layer, and vulcanizing both the layers to effect the bonding thereof to each other, thus improving the interlaminar bonding of a laminate comprising a perfluororubber layer and another rubber layer.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> <p>(a)</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>(b)</p> </div> </div>		

パーフルオロゴムの層および他のゴムの層を有してなり、両層は多官能性化合物を含む接着層を介して加硫接着されている、O-リング、角リング、ゴムロール、ダイヤフラム、ゴムホース、ゴムチューブまたは薬栓などの形状の積層体を、例えば、パーフルオロゴムの層および他のゴムの層の少なくとも一方の面に多官能性化合物を塗布し、塗布面が他方の層に面するように両層を重ね合わせ、次いで、両層を加硫し、接着することにより製造する。これにより、パーフルオロゴムの層と他のゴムの層とを含む積層体の層間接着性が改良される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シェラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TC トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	MN モンゴル	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MW マラウイ	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	NE ニジェール	VN ヴェトナム
CH スイス	IN インド	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NZ ニュー・ジージーランド	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	PL ポーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PT ポルトガル	
CY キプロス	KG キルギスタン	RO ルーマニア	
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	RU ロシア	
DE ドイツ	KR 韓国	SD スーダン	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SE スウェーデン	
EE エストニア	LC セントルシア		

明 細 書

パーフルオロゴムの積層体およびその製法

技術分野

本発明は、パーフルオロゴムの積層体およびその製法に関し、さらに詳しくは、パーフルオロゴムの層と他のゴムの層とを加硫接着した積層体およびその製法に関する。

背景技術

パーフルオロゴムは、耐薬品性、熱的特性（特に、高温特性）などの点で優れており、これらの性質が要求される種々の分野で使用されている。

10 しかし、パーフルオロゴムは一般に高価であり、通常のフッ素ゴムに比べて機械的特性（例えば、引張強さ、破断時伸びなど）が劣るので、他の材料との積層体として用いるのが望ましいが、パーフルオロゴムの本質的性質として、他の材料との接着性は著しく低い。また、パーフルオロゴムと他の材料とを良好に接着するためのプライマーおよび接着剤も開発され
15 ていない。

特開昭64-54037号公報は、接着助剤を相手材となる他のゴムに添加してパーフルオロゴムとの接着性を改良することを提案している。しかしながら、他のゴムをパーフルオロゴムにより包囲するような積層体の場合、2次加硫時に他のゴムに配合された接着助剤が発散できず、パーフルオロゴムの層と他のゴムの層との界面に接着助剤が溜まり、かえって両層の接着を阻害する。

発明の概要

本発明の1つの目的は、パーフルオロゴムと他の材料、とくに他のゴムとを、積層体の形状を問わずに、高い接着強度で接着した積層体を提供することである。

本発明の他の目的は、そのような積層体の製造方法を提供することである。

本発明は、上記目的を達成するために、パーフルオロゴムの層、他のゴムの層および両ゴム層を加硫接着する多官能性化合物を含む接着層を有してなる積層体、およびパーフルオロゴムの層および他のゴムの層の少なくとも一方の面に多官能性化合物を塗布し、塗布面が他方の層に面するように両層を重ね合わせ、次いで、両層を加硫し、接着することからなる積層体の製法を提供する。

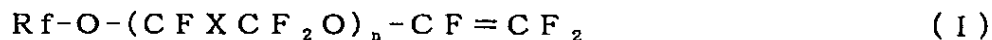
図面の簡単な説明

- 10 図1は、本発明のOリングおよび角リングの一例の断面図である。
 図2は、本発明のOリングおよび角リングの一例の断面図である。
 図3は、本発明のOリングおよび角リングの一例の断面図である。
 図4は、本発明のOリングおよび角リングの一例の断面図である。
 図5は、本発明のOリングおよび角リングの一例の断面図である。
 15 図6は、本発明のOリングおよび角リングの一例の断面図である。
 図7は、本発明のOリングおよび角リングの一例の断面図である。

発明の詳細な説明

本発明で用いるパーフルオロゴムは既知のゴムである。

- 好ましいパーフルオロゴムは、炭素数2～6のパーフルオロアルキレン、
 20 好ましくはテトラフルオロエチレン、
 一般式：



(式中、Rfは炭素数1～5のパーフルオロアルキル基、Xはフッ素原子またはトリフルオロメチル基、nは0～4の整数を表す。)

- 25 で示されるパーフルオロアルキルビニルエーテルおよび加硫部位を与える

成分の共重合体である。

このような共重合体の基本的な製造方法は、特開昭58-71906号公報(=US-A-4,487,903)に記載されている。

パーフルオロアルキレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル(I)

- 5 および加硫部位を与える成分の割合は任意であり、パーフルオログムに要求される性質に応じて適宜選択すればよい。通常、パーフルオロアルキルビニルエーテル(I) 0.1~60モル%、パーフルオロアルキレン35~95モル%および加硫部位を与える成分0.01~5モル%の割合で重合させる。

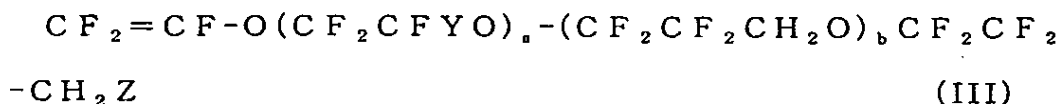
- 10 加硫部位を与える成分としては、加硫系としてパーオキサイド加硫系を用いる場合には、

一般式：



- (式中、Rは炭素数1~8の炭化水素基、フルオロ炭化水素基、クロロフルオロ炭化水素基、xは0~2の整数、yは0~2の整数を表し、x+yは少なくとも1である。)、
- 15

一般式：



- 20 (式中、Yはフッ素原子またはトリフルオロメチル基、Zは水素原子またはハロゲン原子、aは0~2の整数、bは0~5の整数を表す。)、



(式中、Xは水素原子またはフッ素原子、Yは臭素原子またはヨウ素原子、nは1~9の整数である。)

- 25 で示される化合物、および4-ブromo-3,3,4,4-テトラフルオロブ

テンー 1 が例示できる。

加硫系としてポリオール加硫系を用いる場合には、好ましい加硫部位を与える成分は、パーフルオロフェノキシ置換オレフィン類である。

- 加硫系としてトリアジン加硫系を用いる場合には、好ましい加硫部位を
5 与える成分は、シアノ置換パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）類、
例えば $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ 、パーフルオロー（8-シアノー
5-メチル-3,6-ジオキサー-1-オクテン）などである。

他のゴムとしては、パーフルオログムの加硫に採用する加硫系に応じて、
適宜選択すればよい。

- 10 他のゴムの例としては、特開昭 53-125491 号公報（＝US-A-
4, 243, 770）に記載されているパーオキサイド加硫可能なフッ
素ゴム、特開昭 51-17969 号公報に記載されているポリオール加硫
可能なフッ素ゴム、特開昭 55-108410 号公報（＝US-A-4,
530, 972）および特開昭 62-12734 号公報（＝US-A-5,
15 001, 278）に記載されている架橋サイトを有するゴム、特開昭 55-
50050 号公報（＝US-A-4, 251, 399）に記載されている
架橋可能な汎用ゴムを挙げることができるが、これらに限定されるもの
ではない。

- 接着層として用いる多官能性化合物も、パーフルオログムの加硫に採用
20 する加硫系に応じて、適宜選択すればよい。

- パーオキサイド加硫系の場合には、多価ビニル化合物、多価アリル化合
物、多価（メタ）アクリル酸エステルなどを例示できる。好ましい例は、
トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、フッ素化トリア
リルイソシアヌレート、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリテ
25 ート、エチレンビスマレイミド、N, N'-m-フェニレンビスマレイミ

ド、ジプロパルギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタルアミド、トリス（ジアリルアミン）-s-トリアジン、亜燐酸トリアリル、N,N-ジアリルアクリルアミド、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどである。

- 5 ポリオール加硫系の場合には、ポリヒドロキシ化合物、ポリ（ペンタフルオロフェニル）化合物などを例示できる。好ましい例は、ビスフェノールA、ビスフェノールAFまたはヒドロキノンおよびそれらのカリウム塩などである。

 トリアジン加硫系の場合には、ポリシアノ化合物を例示できる。

- 10 次に、それぞれの加硫系について、好ましく用いられるパーフルオロゴムの加硫用組成物、および他のゴムの加硫用組成物について説明する。

 (1) パーオキサイド加硫系

 加硫系としてパーオキサイド加硫系を用いる場合、パーフルオロゴムの加硫用組成物は、パーフルオロゴム、有機過酸化物および多官能性不飽和化合物を含む。

- 15 パーオキサイド加硫用組成物に特に好ましいパーフルオロゴムは、テトラフルオロエチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル（I）および先に例示した加硫部位を与える成分の共重合体である。中でも、テトラフルオロエチレン；R_fがパーフルオロメチル基であり、nが0であるパーフルオロアルキルビニルエーテル（I）；Zがヨウ素原子でありaおよびbが0である加硫部位を与える成分（III）；およびRがC₂F₄であり、xが0、yが2である加硫部位を与える成分（II）からなる共重合体、並びにテトラフルオロエチレン；パーフルオロメチルビニルエーテル（R_fがトリフルオロメチル基であり、nが0であるパーフルオロアルキルビニルエーテル（I））；Zがヨウ素原子であり、aおよびbが0である加硫
- 20
- 25

部位を与える成分 (III) ; および R が C_2F_4 であり、x が 0、y が 2 である加硫部位を与える成分 (II) からなる共重合体が特に好ましい。

有機過酸化物としては、一般には熱や酸化還元系の存在で容易にパーオキシラジカルを発生するものを用いることができる。好ましい有機過酸化物の例は、1,1-ビス (t-ブチルパーオキシ) - 3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 α, α' -ビス (t-ブチルパーオキシ) - p-ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどを例示することができる。特に好ましいのは、ジアルキルタイプのものである。

加硫用組成物に含まれる多官能性化合物の例は、接着層に用いる多官能性化合物の例と同じである。

パーオキサイド加硫系を用いる場合、他のゴムの加硫用組成物は、他のゴム (フッ素ゴムまたは非フッ素ゴム)、有機過酸化物および多官能性化合物を含む。

他のゴムとしては、(パーフルオロゴムを除く) フッ素ゴムが好ましく、ヨウ素および/または臭素含有ビニリデンフルオライド系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン系フッ素ゴムなどが好ましい。ビニリデンフルオライド系フッ素ゴムとしては、ビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロプロピレン

／テトラフルオロエチレン系共重合体が例示できる。テトラフルオロエチレン系フッ素ゴムとしては、テトラフルオロエチレン／プロピレン共重合体が例示できる。また、その他のフッ素ゴムとしてはヘキサフルオロプロピレン／エチレン共重合体が例示できる。

- 5 他のゴムとしては、有機過酸化物によって加硫可能であればよく特に限定されないが、上記フッ素ゴムの他、シリコーンゴム、フルオロシリコーンゴム、EPDM、SBR、NBR、H-NBR、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴムなどを用いることができる。

他のゴムの加硫用組成物に含まれる有機過酸化物および多官能性化合物
10 は、先に例示したものと同一である。

パーフルオロゴムおよび他のゴムの加硫用組成物に含まれる、ゴム、有機過酸化物および多官能性化合物の量は、従来の加硫用組成物の場合と同じであってよい。例えば、ゴム100重量部当たり、有機過酸化物0.05～10重量部（好ましくは0.5～5重量部）および多官能性化合物0.15
15 1～20重量部（好ましくは0.5～10重量部）を配合する。

（2）ポリオール加硫用組成物

加硫系としてポリオール加硫系を用いる場合、加硫用組成物は、パーフルオロゴムおよびポリヒドロキシ化合物を含む。

ポリオール加硫用組成物に特に好ましいパーフルオロゴムは、テトラフル
20 ルオロエチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル（I）および先に例示した加硫部位を与える成分の共重合体である。中でも、テトラフルオロエチレン；パーフルオロメチルビニルエーテル； $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2$
 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-\text{C}_6\text{F}_5$ からなる共重合体が特に好ましい。

ポリヒドロキシ化合物としては、既知のポリヒドロキシ化合物を用いる
25 ことができる。好ましいポリヒドロキシ化合物の例は、ビスフェノールA、

ビスフェノールAFまたはヒドロキノンおよびそれらのカリウム塩などである。

ポリオール加硫系を用いる場合、他のゴムの加硫用組成物は、他のゴムおよびポリヒドロキシ化合物を含む。フッ素ゴムを用いる場合には、オニウム塩（第4級アンモニウム塩または第4級ホスホニウム塩等）をさらに含んでもよい。

他のゴムとしては、（パーフルオロゴムを除く）フッ素ゴムが好ましい。フッ素ゴムとしては、ビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系共重合体のようなビニリデンフルオライド系フッ素ゴムが例示できる。

他のゴムとしては、上記フッ素ゴムの外、エピクロルヒドリンゴムなども用いることができる。

他のゴムの加硫用組成物に含まれるポリヒドロキシ化合物は先に例示したものと同一である。

パーフルオロゴムおよび他のゴムの加硫用組成物に含まれる、ゴム、ポリヒドロキシ化合物および所望のオニウム塩の量は、従来の加硫用組成物の場合と同じであってよい。例えば、ゴム100重量部当たり、ポリヒドロキシ化合物0.1～20重量部およびオニウム塩0～5重量部を配合する。また、必要に応じて酸化マグネシウム、水酸化カルシウムのような受酸剤を用いてもよい。

（3）トリアジン加硫用組成物

加硫系としてトリアジン加硫系を用いる場合、加硫用組成物は、パーフルオロゴムおよび有機錫化合物を含む。

トリアジン加硫用組成物に特に好ましいパーフルオロゴムは、テトラフ

ルオロエチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル（I）および先に例示した加硫部位を与える成分の共重合体である。中でも、テトラフルオロエチレン；パーフルオロメチルビニルエーテル； $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ からなる共重合体が特に好ましい。

有機錫化合物としては、既知の有機錫化合物を用いることができる。好ましい有機錫化合物の例は、トリフェニル錫、トリオクチル錫、ジラウリル酸ジブチル錫などである。

トリアジン加硫系を用いる場合、他のゴムの加硫用組成物は、他のゴムおよび有機錫化合物を含む。

他のゴムとしては、（パーフルオロゴムを除く）フッ素ゴムが好ましい。フッ素ゴムとしては、ビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系共重合体のようなビニリデンフルオライド系フッ素ゴムが例示できる。また、上記フッ素ゴムの加硫部位としては、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ が例示できる。

パーフルオロゴムおよび他のゴムの加硫用組成物に含まれる、ゴム、有機錫化合物の量は、従来の加硫用組成物の場合と同じであってよい。例えば、ゴム100重量部当たり、有機錫化合物0.1～20重量部を配合する。

上記すべての加硫用組成物には、通常用いられる充填剤、補強剤、顔料、加工助剤、安定剤などを配合してもよい。

充填剤、補強剤、顔料としては、無機物ではカーボンブラック、酸化チタン、二酸化ケイ素、タルク、クレー、炭酸カルシウム、珪藻土、硫酸バリウム、酸化亜鉛などが、有機物ではポリテトラフルオロエチレン、ポリ

ビニリデンフルオライド、ポリクロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン／ビニリデンフルオライド共重合体などの含フッ素重合体が挙げられる。

これらの混合手段としては、通常用いられる方法でよく、オープンロール、密閉式のニーダーなどが用いられる。

本発明の積層体は、自動車、船舶、航空機などの輸送機関における耐油、耐薬品、耐スチームあるいは耐候用のパッキング、Ｏーリング、ホース、その他のシール材、ダイヤフラム、バルブに、また化学プラントにおける同様のパッキング、Ｏーリング、シール材、ダイヤフラム、バルブ、ホース、ロール、チューブに、食品プラント機器および食品機器(家庭用品を含む)における同様のパッキング、Ｏーリング、ホース、シール材、ベルト、ダイヤフラム、バルブ、ロール、チューブに、原子力プラント機器における同様のパッキング、Ｏーリング、ホース、シール材、ダイヤフラム、バルブ、チューブに、一般工業部品における同様のパッキング、Ｏーリング、ホース、シール材、ダイヤフラム、バルブ、ロール、チューブ、マンドレル、電線、フレキシブルジョイント、ベルト、ゴム板、ウェザーストリップ、ＰＰＣ複写機のロールブレードなどへの用途に好適である。

さらに具体的には、以下のような用途を示すことができる。

(イ)自動車関連

20 ①シール用途

- ・キャブレターのニードルバルブの芯弁、
- ・キャブレターのフランジガスケット、
- ・パワーピストンパッキン、
- ・自動車ガソリン混合ポンプのＯーリング、
- 25 ・シリンダーライナーのシール、

- ・ パルプシステムのシール、
- ・ 自動変速機のフロントポンプシール、
- ・ リアアクスルピニオンシール、
- ・ ユニバーサルジョイントのガスケット、
- 5 ・ スピードメーターのピニオンシール、
- ・ フートブレーキのピストンカップ、
- ・ トルク伝達のＯーリング、オイルシール
- ・ 排ガス再燃焼装置のシール、
- ・ ベアリングシール、
- 10 ・ ガソリンポンプのＯーリング、
- ・ ガソリンホースのシール、
- ・ カーエアコン用シール、

②ホース用途

- ・ 燃料ホース、
- 15 ・ EGRチューブ、
- ・ ツインキャブチューブ、

③ダイヤフラム用途

- ・ ガソリンポンプのダイヤフラム、
- ・ キャブレターのセンサー用ダイヤフラム、

20 ④その他の用途

- ・ 防振ゴム(エンジンマウント、排気部など)、
- ・ 再燃焼装置用ホース；

(ロ)化学工業関連

①シール用途

- 25 ・ 化学薬品用ポンプ、流動計、配管のシール、

- ・ 熱交換器のシール、
 - ・ 硫酸製造装置のガラス冷却器パッキング、
 - ・ 農薬散布機、農薬移送ポンプのシール、
 - ・ ガス配管のシール、
- 5 ・ メッキ液用シール、
- ・ 高温真空乾燥機のパッキン、
 - ・ 製紙用ベルトのコロシール、
 - ・ 燃料電池のシール、
 - ・ 風洞のジョイントシール、
- 10 ②ロール用
- ・ 耐トリクレン用ロール(繊維染色用)、
- ③その他の用途
- ・ 耐酸ホース(濃硫酸用)、
 - ・ ガスクロマトグラフィー、pHメーターのチューブ結合部のパッキン、
- 15 ・ 塩素ガス移送ホース、
- ・ ベンゼン、トルエン貯槽の雨水ドレンホース、
 - ・ 分析機器、理化学機器のシール、チューブ、ダイヤフラム、弁部品；
- (ハ)一般機器、機械関連
- ①シール用途
- 20 ・ 油圧、潤滑機械のシール、
- ・ ベアリングシール、
 - ・ 乾式複写機のシール、
 - ・ ドライクリーニング機器の窓、その他のシール、
 - ・ 六フッ化ウランの濃縮装置のシール、
- 25 ・ サイクロトロンのシール(真空)バルブなど、

- ・自動包装機のシール、

②その他の用途

- ・印刷設備の印刷ロール、スクレーパー、チューブ、弁部品
 - ・塗布、塗装設備の塗布ロール、スクレーパー、チューブ、弁部品
- 5 ・プリンターのインキチューブ、ロール、ベルト
- ・乾式複写機のベルト、ロール、
 - ・空気中の亜硫酸ガス、塩素ガス分析用ポンプのダイヤフラム(公害測定器)、
 - ・印刷機のロール、ベルト、
- 10 ・酸洗い用絞りロール；
- (二)航空機関連
- ・ジェットエンジンバルブステルシール、
 - ・燃料供給用ホース、ガスケットおよびＯーリング、
 - ・ローテータイングシャフトシール、
- 15 ・油圧機器のガスケット、
- ・防火壁シール；
- (ホ)船舶関連
- ・スクリューのプロペラシャフト船尾シール、
 - ・ディーゼルエンジンの吸排気用バルブステムシール、
- 20 ・バタフライバルブのバルブシール、
- ・バタフライ弁の軸シール；
- (ヘ)食品、医薬関連
- ・プレート式熱交換器のシール、
 - ・自動販売機の電磁弁シール、
- 25 ・薬栓；

(ト)電機関連

- ・ 新幹線の絶縁油キャップ、
- ・ 液封型トランスのベンチングシール、
- ・ 油井ケーブルのジャケット。

- 5 さらに、本発明の積層体は、半導体、液晶パネル、プラズマディスプレイパネル、プラズマアドレス液晶パネル、フィールドエミッションディスプレイパネル、太陽電池基板等の製造装置の例えば、CVD装置、エッチング装置、酸化拡散装置、スパッタリング装置、アッシング装置、イオン注入装置、排気装置等の耐プラズマ性の要求される部位のＯーリング、シール材、ホース、チューブ、ダイアフラム、ロール、ライニング、コーティング。また、ウェットエッチャー、洗浄装置、薬液配管、ガス配管等の耐薬品性の要求される部位のＯーリング、シール材、ホース、チューブ、ダイアフラム、ロール。さらにこれらの装置のノンダスト化、メタルフリーの要求される部位のＯーリング、シール材、ホース、チューブ、ダイアフラム、ロールとしても用いることができる。
- 10
- 15

- 耐プラズマ性の要求される部位の具体例としては、半導体、液晶パネル、プラズマディスプレイパネル等の製造装置における、ゲートバルブ、クォーツウインドウ、チャンバー、チャンバーリット、ゲート、ベルジャー、カップリング、ポンプ、ガス制御装置のＯーリング、シール材が挙げられる。
- 20

- 耐薬品性の要求される部位の具体例としては、半導体、液晶バルブ、プラズマディスプレイパネル等の製造装置における、レジスト現像液、剥離液、ウェハー洗浄液用のＯーリング、シール材、ホース、チューブ、ポンプのダイアフラム、ウェハー搬送用のロールなどが挙げられる。

- 25 本発明の積層体の具体的な積層構造を説明する。

例えば、Ｏーリングや角リングの場合、図１に示すように、中心部を他のゴム１で形成し、その全周をパーフルオロゴム２で包囲するように積層することができる。これにより、従来のゴムでは腐食されるような流体と接触する雰囲気でも耐性を有するＯーリングや角リングを提供することができる。

さらに、Ｏーリングまたは角リングのパーフルオロゴムを必要とする部分、例えば腐食性流体と接触する部分のみをパーフルオロゴム層により形成することもできる。例えば、図２～図７に示すように、リングの半径方向内面または外面のみをパーフルオロゴム２の層で形成し、他の部分は他のゴム１の層とすることができる。

ゴムロールの場合、芯金の周囲に他のゴムを巻き付け、さらにその周囲にパーフルオロゴムを巻き付けてゴムロールを形成する。

ホースまたはチューブが２層構造である場合、内層および外層のいずれか一方をパーフルオロゴム層とし、他方を他のゴム層とする。３層またはそれ以上の多層構造の場合、少なくとも１層をパーフルオロゴム層とし、残りの層を他のゴム層とすることができる。例えば、３層構造のホースまたはチューブでは、ホースやチューブ内を流れる流体および外部雰囲気とそれぞれ接触する最内層および最外層とをパーフルオロゴムから形成し、中間層を他のゴムから形成するのが好ましい。

ホースまたはチューブを補強するために、いずれか２つの層の間にブレード糸を配置してもよい。

ダイアフラムのようなシート状物の場合、２層構造であれば、１層をパーフルオロゴムから形成し、他層を他のゴムから形成する。３層またはそれ以上の多層構造であれば、少なくとも１層をパーフルオロゴム層とし、残りの層を他のゴム層とすることができる。例えば、３層構造の場合、２

つの最外層をパーフルオロゴムから形成し、中間層を他のゴムから形成するのが好ましい。

ダイアフラムの場合、2つのゴム層の間やそれぞれのゴム層に布等の補強用部材を挟み込むことができる。

- 5 薬栓の場合、薬品に接触する部分をパーフルオロゴム層により形成するのが好ましい。

本発明の積層体は、多様な方法で製造することができる。

- 例えば、パーフルオロゴムの層および他のゴムの層の少なくとも一方の面、好ましくは他のゴムの層の面に多官能性化合物を塗布し、塗布面が他
10 の層に面するように両層を重ね合わせ、次いで、両層を加硫し、接着する。

- 多官能性化合物は、分散体または溶液として用いてもよい。分散体または溶媒は、多官能性化合物の種類に応じて選択すればよい。溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチルなどの低級ケトンまたはエステル類、メタノールなどのアルコール類、トルエン、キシレン等の芳香族
15 化合物が好ましい。塗布方法としては、ディッピング、刷毛塗布、スプレー塗布等の方法が用いられる。

両者を重ね合わせる前に、パーフルオロゴムの層および他のゴムの層のいずれか一方を得られる積層体の寸法精度を向上させるため、或は成型加工性を向上させるため等に一次加硫しておくことができる。

- 20 重ね合わせた後、加硫し、両層を接着する。

加硫条件は、使用するパーフルオロゴムおよび他のゴムの種類、用いる加硫系および加硫剤、成型品の種類などに応じて選択すればよい。通常一次加硫は100～230℃の温度で1～60分行い、二次加硫は100～300℃の温度で0～48時間行う。

- 25 実施例

以下、実施例および比較例を示し、本発明をより詳細に説明する。

なお、実施例および比較例において、積層体の物性は以下の試験方法により測定した。

<接着強度測定試験>

- 5 上記で製造した接着強度測定用ゴム積層体サンプルについて、引張試験機を用いて、180°剥離試験を行った。

引張試験機：オリエンテック（株）製 RTA-1T

引張速度： 50mm/min

<耐溶剤性試験>

- 10 上記耐溶剤性測定用ゴム積層体サンプルを各種溶剤に浸漬し、体積増加率および硬さ変化を測定した。

実施例 1

- ヨウ素を0.2wt%含有したフッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン共重合体（50/30/20mol%、
15 100℃でのムーニー粘度が70）からなる含フッ素エラストマー100重量部に対し、MTカーボン20重量部、トリアリルイソシアヌレート（以下、TAICと記載する、日本化成（株））4重量部、パーヘキサ25B（日本油脂（株））1.5重量部からなる組成物を25mm×50mm×1mmのシート状に成形した。
- 20 次いで前記未加硫ゴムの表面にTAICのメチルエチルケトン溶液（10wt%）を刷毛で塗布し、乾燥し接着層を作成した。
- 前記接着層を作成した未加硫ゴムに、予め25mm×50mm×1mmのシート状に成形したヨウ素を0.4wt%含有したテトラフルオロエチレン/パーフルオロメチルビニルエーテル共重合体（60/40mol%、
25 100℃でのムーニー粘度：50）からなるパーフルオロエラストマー1

00重量部に対し、MTカーボン（CAN CARB社製のカーボンブラック）20重量部、TAIC4重量部、パーヘキサ25B1.5重量部からなる組成物を重ね合わせ、150℃で10分間一次加硫し、更に180℃で4時間二次加硫し接着強度測定用のサンプルを作成した。

- 5 別途、前記含フッ素エラストマー100重量部に対し、MTカーボン20重量部、TAIC4重量部、パーヘキサ25B1.5重量部からなる組成物から、直径11mm高さ4.5mmの円柱状の未加硫ゴム内層を成形した。

- 次いで、前記未加硫ゴム内層の表面にTAICのメチルエチルケトン溶液（10wt%）を刷毛で塗布し、乾燥し接着層を作成した。

- 前記接着層を作成した未加硫ゴムに前記パーフルオロエラストマー100重量部に対し、MTカーボン20重量部、TAIC4重量部、パーヘキサ25B1.5重量部からなる組成物を被覆し、未加硫ゴム外層を作成した。得られた積層体を150℃で10分間一次加硫し、更に180℃で4時間二次加硫し耐溶剤性測定用のサンプル（直径13mm高さ6.5mmの円柱）を作成した。

比較例 1

- 接着層をブチルアクリレートのメチルエチルケトン溶液（10wt%）とした以外は実施例1と同様に成形し、接着強度測定用および耐溶剤性測定用のサンプルを得た。

比較例 2

接着層を設けない以外は実施例1と同様に成形し、試験片を得た。

比較例 3

- 接着層および外層を設けない以外は実施例1と同様に成形し、試験片を得た。

実施例 2

含フッ素エラストマー組成物に代えてシリコンゴム組成物 KE-7611-U (信越化学工業 (株)) を用いた以外は実施例 1 と同様に成形し、試験片を得た。

5 比較例 4

接着層をブチルアクリレートのメチルエチルケトン溶液 (10 wt %) とした以外は実施例 2 と同様に成形し、試験片を得た。

比較例 5

接着層を設けない以外は実施例 2 と同様に成形し、試験片を得た。

10 比較例 6

接着層および外層を設けない以外は実施例 2 と同様に成形し、試験片を得た。

実施例 3

含フッ素エラストマー組成物に代えてゼットボール 2010 (水素添加
15 NBR、日本ゼオン (株)) 100 重量部に対し、MAF-C (東海カー
ボン (株)) 40 重量部、パーヘキサ 25B2.8 重量部、TAIC1.
0 重量部、ステアリン酸 (日本油脂 (株)) 0.5 重量部、ナウガード 4
45 (ユニローヤルケミカル) 1.5 重量部、ノクラック MB (大内新興
化学工業 (株)) 1.5 重量部、酸化亜鉛 (堺化学 (株)) 5.0 重量部か
20 らなる組成物を用いた以外は実施例 1 と同様に成形し、試験片を得た。

比較例 7

接着層をブチルアクリレートのメチルエチルケトン溶液 (10 wt %) とした以外は実施例 3 と同様に成形し、試験片を得た。

比較例 8

25 接着層を設けない以外は実施例 3 と同様に成形し、試験片を得た。

比較例 9

接着層および外層を設けない以外は実施例 3 と同様に成形し、試験片を得た。

実施例および比較例で得た試験片を上記物性試験に付した。その結

5 果を表 1 に示す。

表 1

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 2	比較例 4	比較例 5	比較例 6	実施例 3	比較例 7	比較例 8	比較例 9
内層	含フッ素エラストマー				シリコンゴム				水添NBR			
接着層	TAIC	ブチル アクリレート	なし	なし	TAIC	ブチル アクリレート	なし	なし	TAIC	ブチル アクリレート	なし	なし
外層	パーフルオロ エラストマー	←	←	なし	パーフルオロ エラストマー	←	←	なし	パーフルオロ エラストマー	←	←	なし
接着試験 1	(一次 加硫後)	←	←	なし	(一次 加硫後)	←	←	なし	(一次 加硫後)	←	←	なし
接着強度 (kgf/cm)	2.7	2.1	NG (粘着)		2.5	1.5	NG (粘着)		2.9	1.8	NG (粘着)	
破壊状況	凝集 破壊	凝集 破壊	界面 破壊		凝集 破壊	凝集 破壊	界面 破壊		凝集 破壊	凝集 破壊	界面 破壊	
接着試験 2	(二次 加硫後)	←	←		(二次 加硫後)	←	←		(二次 加硫後)	←	←	
接着強度 (kgf/cm)	2.6	2.0	NG (粘着)		2.5	1.5	NG (粘着)		2.8	1.6	NG (粘着)	
破壊状況	凝集 破壊	凝集 破壊	界面 破壊		凝集 破壊	凝集 破壊	界面 破壊		凝集 破壊	凝集 破壊	界面 破壊	
耐溶剤性 試験	(vs. アセトン、24℃×17日)				(vs. トルエン、24℃×17日)				(vs. トルエン、24℃×17日)			
体積増加 率(%)	12	12	12	195	30	31	31	243	4	5	5	121
硬度変化 (JIS A)	-2	-2	-2	-38	-4	-5	-5	-32	-1	-2	-2	-27

請求の範囲

1. パーフルオロゴムの層、他のゴムの層および両ゴム層を加硫接着する多官能性化合物を含む接着層を有してなる積層体。

2. 他のゴムが、パーフルオロゴムとは異なるフッ素ゴムである請求項 5 1 に記載の積層体。

3. 多官能性化合物が、パーフルオロゴムの加硫部位として機能する官能基と、他のゴムの加硫部位として機能する官能基とを有する請求項 1 または 2 に記載の積層体。

4. パーフルオロゴムおよび他のゴムは、接着層に含まれる多官能性化合物と同じ多官能性化合物を用いて加硫されている請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の積層体。

5. Oリング、角リング、ゴムロール、ダイヤフラム、ゴムホース、ゴムチューブまたは薬栓である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の積層体。

6. パーフルオロゴムの層および他のゴムの層の少なくとも一方の面に多官能性化合物を塗布し、塗布面が他方の層に面するように両層を重ね合わせ、次いで、両層を加硫し、接着することからなる積層体の製法。

7. パーフルオロゴムの層および他のゴムの層のいずれか一方は一次加硫されており、他方は未加硫である請求項 6 に記載の積層体の製法。

8. 多官能性化合物は、分散体または溶液として塗布する請求項 6 に記載の製法。

Fig. 1

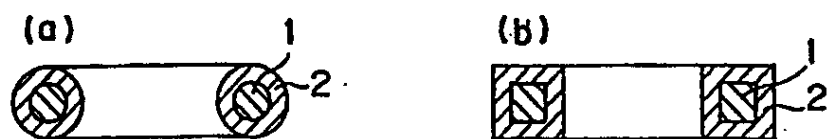


Fig. 2



Fig. 3

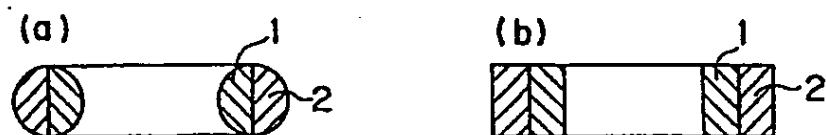


Fig. 4



Fig. 5



Fig. 6

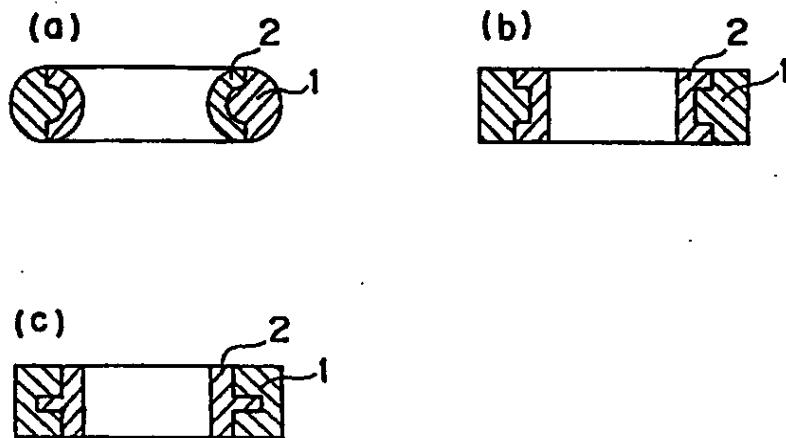
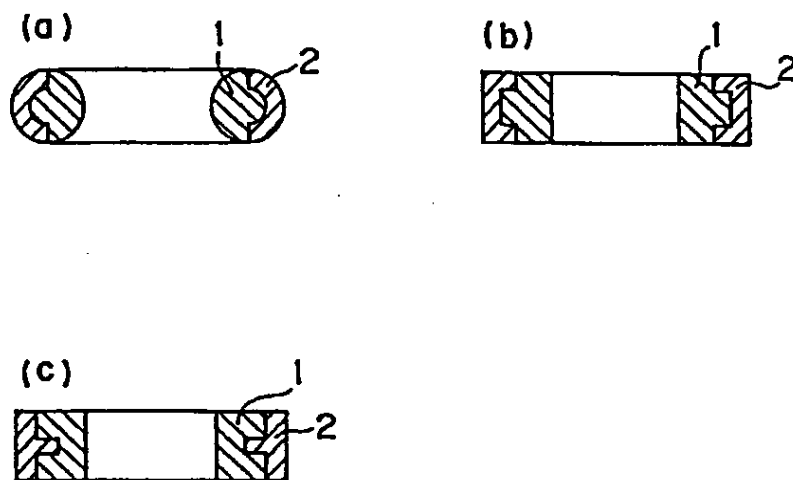


Fig. 7



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ B32B25/04, C08J5/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ B32B1/00-35/00, C08J5/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926 - 1998 年

日本国公開実用新案公報 1971 - 1998 年

日本国実用新案登録公報 1996 - 1998 年

日本国登録実用新案公報 1994 - 1998 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 6-298950, A (旭硝子株式会社), 25. 10月. 1994 (25. 10. 94), 特許請求の範囲, 第1欄第44- 50行, 第2欄第16-29行, 第4欄第7-12行 (フアミリー なし)	1-8
A	J P, 52-117981, A (クラレプラスチックス株式会 社), 3. 10月. 1977 (03. 10. 77), 特許請求の範 囲 (フアミリーなし)	1-8
A	J P, 61-204233, A (日立電線株式会社), 10. 9 月. 1986 (10. 09. 86), 全文献 (フアミリーなし)	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 01. 99

国際調査報告の発送日

19.01.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野村 康秀

4 F

9633

電話番号 03-3581-1101 内線 3431

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ B32B25/04, C08J5/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ B32B1/00-35/00, C08J5/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1998 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-298950, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 25 October, 1994 (25. 10. 94), Claims ; column 1, lines 44 to 50 ; column 2, lines 16 to 29 ; column 4, lines 7 to 12 (Family: none)	1-8
A	JP, 52-117981, A (Kuraray Plastics K.K.), 3 October, 1977 (03. 10. 77), Claims (Family: none)	1-8
A	JP, 61-204233, A (Hitachi Cable, Ltd.), . 10 September, 1986 (10. 09. 86), All references (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
5 January, 1999 (05. 01. 99)

Date of mailing of the international search report
19 January, 1999 (19. 01. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.